

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-131760

(43)Date of publication of application : 28.05.1993

(51)Int.Cl.

B41M 5/38

(21)Application number : 04-124763

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 18.05.1992

(72)Inventor : BODEM GEORGE B
KOSYDAR KAREN M

(30)Priority

Priority number : 91 700988 Priority date : 16.05.1991 Priority country : US

(54) MIXTURE OF POLYVINYL ALCOHOL AND POLYVINYL PYRROLIDONE AS DYE-DONOR
SUBBING LAYER FOR THERMAL DYE TRANSFER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a dye-donor element which can easily be peeled from the dye-acceptor element after thermal transfer with little dye transfer loss.

CONSTITUTION: This is a dye-donor element for thermal dye transfer comprising a support having a dye layer on its surface, and is provided with a hydrophilic dye barrier/subbing layer containing a mixture of (a) polyvinyl alcohol of about 15 to about 35 wt.% and (b) polyvinyl pyrrolidone of about 65 to about 85 wt.% (based on total weight of the mixture) between the dye layer and the support.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2073165

[Date of registration] 25.07.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 08.11.2004

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-131760

(43) 公開日 平成5年(1993)5月28日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/38		8305-2H	B 4 1 M 5/26	1 0 1 H

審査請求 有 請求項の数1(全7頁)

(21) 出願番号 特願平4-124763

(22) 出願日 平成4年(1992)5月18日

(31) 優先権主張番号 7 0 0 9 8 8

(32) 優先日 1991年5月16日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 ジョージ・ボーナート・ボデム

アメリカ合衆国ニューヨーク州14534, ピ
ッツフオード, モンロー・アベニュー 55

(72) 発明者 カレン・マリア・コサイダー

アメリカ合衆国ニューヨーク州14526, ベ
ンフィールド, ヒデン・メドウズ 32

(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54) 【発明の名称】 熱染料転写用染料供与素子のための下塗り層用ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの混合物

(57) 【要約】

【目的】 転写後に染料受容素子と剥がれやすく、染料転写のロスが少ない染料供与素子を提供すること。

【構成】 表面に染料層を有する支持体からなる染料熱転写用染料供与素子であって、

a) 約15～約35重量%のポリビニルアルコールと

b) 約65～約85重量%のポリビニルピロリドン

の混合物(重量%は混合物全重量基準)を含有する親水性染料バリヤー/下塗り層を前記染料層と前記支持体との間に存在させることを特徴とする染料供与素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に染料層を有する支持体からなる染料熱転写用染料供与素子であって、

- a) 約15～約35重量%のポリビニルアルコールと
- b) 約65～約85重量%のポリビニルピロリドンの混合物（重量%は混合物全重量基準）を含有する親水性染料バリアー／下塗り層を前記染料層と前記支持体との間に存在させることを特徴とする染料供与素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、染料の熱転写に用いる染料供与素子に関する。より詳細には、染料転写濃度を改善するために染料バリアー／下塗り層を使用することに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カラービデオカメラからプリントを得ることを目的とする熱転写系が開発された。開発された方法の一つによれば、まず色フィルターによって電気的な画像の色を分けて、それぞれの色の画像を電気信号に変換する。その後これらの電気信号からシアン、マゼンタおよびイエローの電気信号をつくり出して電気信号を熱転写器へ送る。熱転写器において、シアン、マゼンタおよびイエローの染料供与素子はプリントするために染料受容素子に近接して設置されている。線形熱転写ヘッドが染料供与シートの裏面から熱を与えるように、これら二つの素子を熱転写ヘッドと熱盤ロールとの間に挿入する。線形熱転写ヘッドは加熱素子を数多く有しており、シアン、マゼンタおよびイエローの電気信号に応じて各々継続的に加熱される。この工程およびこの工程を実施するための装置はブラウンシュタイン (Brownstein) の「熱プリンター装置を制御する方法および装置」と題する米国特許第4,621,271号にさらに詳しく記載されている。

【0003】従来より、ポリエチレン（テレフタレート）のような支持体上に直接染料層をコーティングすることによって染料熱転写用染料供与素子が調製されている。しかし、かかる染料供与素子を使用すると、転写工程中に一部の染料が方向性を失って制御できなくなり支持体中に拡散することから染料がロスしてしまう。染料供与素子の支持体は加熱中に柔らかくなって、染料を受容する働きを本来的に有している。このようにして染料が支持体へ拡散すると、染料受容素子へ転写する染料量が少なくなってしまう。染料熱転写系においてバックグラウンド濃度は本質的に一定であることから、像エリアの濃度を高めることは大いに望ましい改良であるといえる。

【0004】米国特許第4,716,144号には、染料熱転写用染料供与素子の支持体上にコーティングした下塗り層と染料層との間に親水性染料バリアー層を使用することが記載されている。しかし、この特許には、ポリ

ビニルアルコールとポリビニルピロリドンの混合物からなる親水性染料バリアー／下塗り層について開示がない。

【0005】米国特許第4,700,208号には、支持体と染料層の間に親水性染料バリアー／下塗り層を設けた染料熱転写用染料供与素子が記載されている。しかし、この特許にも、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの混合物からなる親水性染料バリアー／下塗り層について開示がない。

10 【0006】特開昭62-128792には、染料熱転写プリント用熱転写シートが開示されている。このシートには、60重量%以上のセルロース系樹脂またはポリビニルアルコールをポリエステル樹脂とともに含有する染料転写防止層が設けられている。しかし、この公報にも、本発明の割合でポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの混合物を含有する親水性染料バリアー／下塗り層については記載がない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の染料供与素子用下塗り層には、下塗り層中には染料転写効率を所望程度まで高める成分が含まれていないという問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、表面に染料層を有する支持体からなる染料熱転写用染料供与素子であって、

- a) 約15～約35重量%のポリビニルアルコールと
- b) 約65～約85重量%のポリビニルピロリドンの混合物（重量%は混合物全重量基準）を含有する親水性染料バリアー／下塗り層を前記染料層と前記支持体との間に存在させることを特徴とする染料供与素子を提供する。

【0009】染料供与素子用の別のより効率的な下塗り層は、染料層と支持体の間に親水性染料バリアー／下塗り層を有する。

【0010】本発明の染料供与素子には、染料バリアー／下塗り層を0.11g/m²以下の量で使用するのが好ましい。

【0011】また、混合物中にはPVAを約20～約25重量%で存在させるのが好ましい。本発明の下塗り／バリアー層は、PVAとPVPの混合物を主としてメタノールまたは水からなる溶媒に溶かしてコーティングすることによって調製することができる。

【0012】染料熱転写に用いられる染料のほとんどが下記のように疎水性であり親水性材料への溶解度や親和性は無視しうることから、本発明で使用する上記の親水性高分子は染料バリアー層として機能する。バリアー層は染料が染料受容素子の支持体の方に転写してロスするのを防ぎ、結果として転写染料濃度を高めるように機能する。

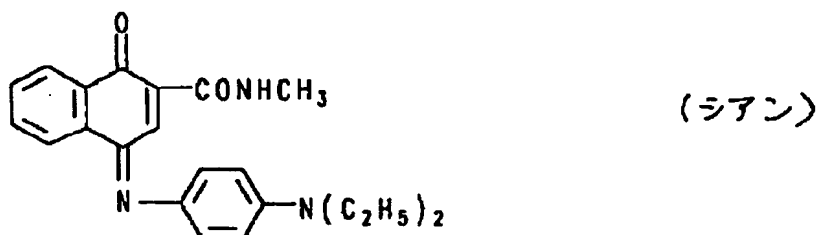
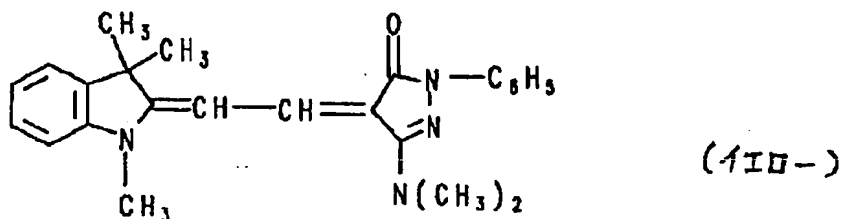
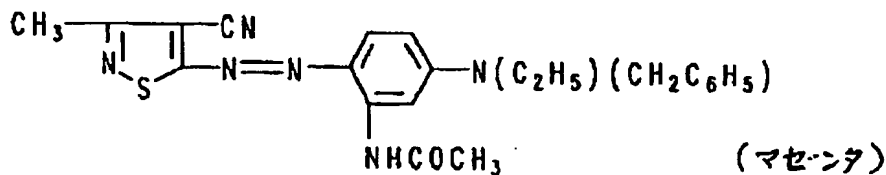
50 【0013】本発明で使用する上記の親水性高分子は、

3

4

支持体と染料層に効果的に接着するため、別個の下塗り層を必要としない。染料供与素子中に単一層として設けた上記の特定の親水性高分子は2つの機能を奏する。したがって、これを染料バリアー／下塗り層と呼ぶ。*

*【0014】熱作用によって染料受容層に転写しうる染料であれば、本発明の染料供与素子の染料層にはいかなる染料でも使用できる。以下の構造式：



で表される化合物のような昇華性染料や米国特許第4, 541, 830号、同第4, 698, 651号、同第4, 695, 287号、同第4, 701, 439号、同第4, 757, 046号、同第4, 743, 582号、同第4, 769, 360号および同第4, 753, 922号に開示されるいずれかの染料を用いればとくに良好な結果が得られる。これらの染料は単独で使用しても組み合わせて使用してもよい。染料は疎水性であるのが好ましく、また被覆量は0.05~1g/㎡としてもよい。

【0015】染料供与素子中の染料は高分子結合剤中に分散させる。高分子結合剤としては、セルロース系誘導体（例えば、セルロースアセテートヒドロジェンフタレート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリアセテート）、ポリカーボネート、ポリ（スチレン-コ-アクリロニトリル）、ポリ（スルホン）やポリ（フェニレンオキシド）などを使用することができる。また被覆量は約0.1~約5g/㎡としてもよい。

【0016】染料供与素子中の染料層はグラビア印刷などのプリント法によって支持体表面にコーティングすることもできる。

【0017】本発明の染料供与素子用の支持体には、寸

30 法安定性を有し、かつ熱プリントヘッドの熱に耐え得るものであればいかなる高分子材料でも使用しうる。そのような物質として、例えばポリ（エチレンテレフタレート）、ポリアミド、ポリカーボネート、酢酸セルロースなどのセルロースエステル、フッ化ポリビニリデンやポリ（テトラフルオロエチレン-コ-ヘキサフルオロプロピレン）などのフッ素高分子、ポリオキシエチレンなどのポリエーテル、ポリアセタール、ポリスチレンやポリプロピレンやメチルペンテン高分子などのポリオレフィン、ポリイミド-アミドやポリエーテル-イミドのようなポリエステルが挙げられる。この支持体の厚さは通常約5~約30μmとしてよい。

40 【0018】染料供与素子の裏面には、染料供与素子とサーマルヘッドとの粘着を防止するために滑層をコーティングしてもよい。かかる滑層には、固体潤滑物質、液体潤滑物質またはこれらの混合物が含まれている。高分子結合剤や界面活性剤は含まれていてもいなくてもよい。好ましい潤滑物質として、オイル状物質、ポリ（ビニルステアレート）などの100℃以下で熔融する半結晶質有機固体物質、密蝟、過フッ化アルキルエステルポリエーテル、ポリ（カプロラクトン）、シリコーンオ

6

10

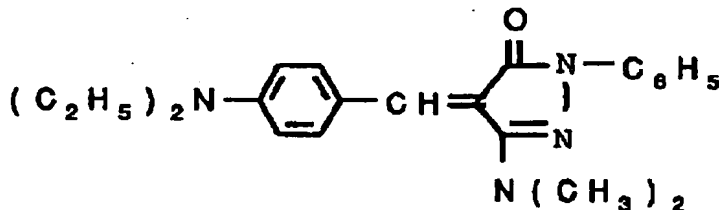
20

30

40

【实施例】

2) トルエン、メタノールおよびシクロペンタノンの混合溶媒からコーティングした、セルロースアセテートプロピオネート結合剤（2.5%アセチル、45%プロピオンル）（0.36 g/m²）中の下記のイエロー染料（0.15 g/m²）からなる染料層



50

(アーケソンコロイド社) (0.54 g/m²) からなる滑層を、酢酸n-プロピル、トルエン、イソプロピルアルコール、およびn-ブチルアルコールの混合溶媒からコーティングした。

【0029】下塗り層として、ポリビニルアルコールのみ (0.11 g/m²) を用いたもの、ポリビニルピロリドンのみ (0.11 g/m²) を用いたもの、およびこれらの混合物 (合計が0.11 g/m²) を用いて、比較用染料供与素子を調製した。ポリビニルアルコールとポリ

① Tyzor TBTTM (チタニウムテトラ-n-ブトキシド) (デュボン社) (0.11 g/m²) (米国特許第4,695,288号に記載)

② ポリ (アクリロニトリル-コ-塩化ビニリデン-コ-アクリル酸) (重量比=14:80:6) (0.22 g/m²) (米国特許第4,737,486号に記載)

③ ポリビニルアルコールとポリアクリル酸の混合物 (重量比=50:50) (0.43 g/m²)

塩化ビニリデン誘導高分子 (0.21 g/m²) 上にコーティング (米国特許第4,716,144号に記載)

④ ポリビニルアルコールと酢酸ポリビニルの混合物 (重量比=80:20) (0.43 g/m²)

塩化ビニリデン誘導高分子 (0.21 g/m²) 上にコーティング (米国特許第4,716,144号に記載)

染料受容素子は、二酸化チタン顔料処理化ポリエチレン被覆ペーパーストックからなる白色反射性支持体上に下記

【0031】1) ブタノンからコーティングした、ポリ (アクリロニトリル-コ-塩化ビニリデン-コ-アクリル酸) (重量比=14:79:7) (0.08 g/m²) の下塗り層

2) 塩化メチレンからコーティングした、ビスフェノールA、ジエチレングリコール、炭酸から調製した直鎖縮

合ポリマー (ビスフェノール:グリコール=50:50 [モル比] で分子量約200,000)、および Macrolon 5700TM (ビスフェノール-A-ポリカーボネート)

(バイヤーAG) (1.6 g/m²) の混合物中のジフェニルフタレート (0.32 g/m²)、ジ-n-ブチルフタレート (0.32 g/m²) および Fluorad FC-431TM (フッ素-スルホンアミド界面活性剤) (3M) (0.01 g/m²) の染料受容層

3) 塩化メチレンからコーティングした、Fluorad FC-431TM (0.01 g/m²) とシリコン流体 (ダウコーニング) (0.016 g/m²) を含有する上記のビスフェノール-A-グリコールポリカーボネート (0.22 g/m²) の上塗り層

それぞれの染料受容素子の裏面には、特願平3-158,835の実施例1に記載されるバックング層をコーティングした。しかし、これは本発明にとって必須ではない。

【0032】約10 cm x 15 cmのエリアを有する染料供与素子の染料側が、同一のエリアを有する染料受容素子の高分子受容層側に接触するように設置する。このアセンブリをモーター駆動の直径56 mmのゴムローラー上に固定し、26℃に温度維持してあるTDKサーマルヘッドL-231をバネを用いてアセンブリの染料供与素子側からゴムローラーに向けて36 Nの力で押しつけた。このプリントヘッドは、レゾリューション5.4 ドット/mm、有効プリント幅95 mmであり、ヒーターの平均抵抗が511オームの512個の独立したアドレスサブルヒーターからなる。

【0033】電子系を作動させて、アセンブリをプリントヘッドとローラーとの間を通して6.8 mm/秒で引いた。

【0034】同時に、サーマルプリントヘッドの抵抗素子を130ミリ秒毎に128ミリ秒パルスした。各パルスの衝撃係数は98.5%であるため、この状態はパルス幅変調に近いものである。最大濃度のプリントには、58.2%の衝撃係数か33.8ミリ秒の割り当てプリント時間に19.7ミリ秒のプリントライン毎に154パルス「オン」にする必要がある。供給電力は14 Vであり瞬間ピーク電力は約0.38 W/ドットであった。また、最大濃度2.3のプリントをするのに要する最大総エネルギーは7.6 mJ/ドットであった。

【0035】ある1段階の濃度を有する像を描いた後に、同一の染料受容素子のエリア上に染料供与素子の新たなエリアを重ねて同一の操作を繰り返した。この操作は、分離時に染料受容素子が染料供与素子に粘着するまで繰り返した。粘着を示す最初のプリント回数を「粘着が生じたプリント回数」として記録した。数値が6より大きいのは6回目の転写でも粘着は起こらず、7回目以降の転写を行わなかったことを示している。

【0036】これとは別の実験で、所定の受容素子に1回だけ温置していない染料供与素子をプリントさせ、ステータスAブルー最大染料濃度を記録した。

【0037】温置 (50℃、RH50%、7日間) 前後でステータスAブルー転写濃度を測定し、濃度ロス (%) を算出することによって染料供与素子中の染料の分解効果を評価した。チタニウムブトキシドの下塗り層をコーティングした染料供与素子だけが染料濃度のロスが約15%であり、他はすべて5%未満であった。

【0038】本発明の染料供与素子は、粘着が生じたプリント回数が4以上 (粘着のないプリントが少なくとも3回あったことを意味する)、最大転写濃度が2.2以上、温置後の染料ロスが3%未満であった。結果は以下

【0039】

【表1】

下塗り層	被覆量 (g/m ²)	粘着が生じた プリント回数	D-Max
無 (対照)		2	2.2
チタニウムアルコキシド (対照)	0.11	5	2.3
塩化ポリビニリデンコポリマー (対照)	0.22	>6	1.6
ポリビニルアルコール/ポリアクリル酸 (重量%=50:50) (対照)	0.11	2	2.3
ポリビニルアルコール/酢酸ポリビニル (重量%=80:20) (対照)	0.11	2	2.3
塩化ポリビニリデンコポリマー上の ポリビニルアルコール/ポリアクリル酸 (重量%=50:50) (対照)	上0.43 下0.22	2	2.3
塩化ポリビニリデンコポリマー上の ポリビニルアルコール/酢酸ポリビニル (重量%=80:20) (対照)	上0.43 下0.22	2	1.9
PVA/PVP比			
100/0 (対照)	0.11	2	2.3
80/20 (対照)	0.11	2	2.3
60/40 (対照)	0.11	2	2.3
40/60 (対照)	0.11	3	2.3
35/65 (本発明)	0.11	4	2.3
30/70 (本発明)	0.11	4	2.3
25/75 (本発明)	0.11	4	2.3
20/80 (本発明)	0.11	5	2.2
15/85 (本発明)	0.11	>6	2.0
10/90 (対照)	0.11	>6	2.0
5/95 (対照)	0.11	>6	2.0
0/100 (対照)	0.11	5	2.0
PVA/PVP比			
60/40 (対照)	0.22	3	2.3
40/60 (対照)	0.22	4	2.3
30/70 (対照)	0.22	3	2.3
25/75 (本発明)	0.22	4	2.3
20/80 (本発明)	0.22	4	2.2
15/85 (対照)	0.22	>6	2.1
10/90 (対照)	0.22	>6	1.8
0/100 (対照)	0.22	>6	1.7
PVA/PVP比			
60/40 (対照)	0.054	3	2.3
30/70 (対照)	0.054	3	2.3
25/75 (本発明)	0.054	4	2.3
20/80 (本発明)	0.054	5	2.3
15/85 (本発明)	0.054	>6	2.2
10/90 (本発明)	0.054	>6	2.2
0/100 (対照)	0.054	>6	2.1

上記の結果は、従来の下塗り層や対照とした下塗り層に比較して、本発明の下塗り/バリア層を有する染料供与素子は転写最大染料濃度を下げることなく粘着を最小限に止め下塗り層として卓越した粘着特性を有すること

を示している。チタニウムテトラ-n-ブトキシドはプリントで粘着を引き起こさないが、イエロー染料のロスが著しく、ポリ(アクリロニトリル-コ-塩化ビニリデン-コ-アクリル酸)が染料転写濃度を下げてしまってい

る。ポリアクリル酸または酢酸ポリビニルを含有する下塗り層は粘着が著しかった。下塗り層の被覆量によらず、20～25%のPVAを混合したPVPは効果的であり好ましいものである。下塗り層の被覆量が0.11g/m²のものは(この被覆量が好ましい)、PVAが15%～35%のものが良好な結果を示した。ポリビニルピロリドンのみ(かまたは混合物中のPVA量が少ないもの)では染料転写濃度が低い、ポリビニルアルコールのみ(かまたは混合物中のPVP量が少ないもの)はプリント粘着が生じることが伺えた。

【0040】実施例2

実施例1と同様の方法によって、染料供与素子を温置して染料受容素子上にプリントされる転写染料濃度がいかに低くなるかを検討した。

【0041】染料供与素子は実施例1と同様のものを用いた。下塗り層としてチタニウムテトラ-*n*-ブトキシドを用いた対照物と、重量比20/80のポリビニルアルコール-ポリビニルピロリドン混合物を用いた物を比較した。

【0042】染料受容素子は、二酸化チタン顔料処理化ポリエチレン被覆ペーパーストックのからなる白色反射性支持体上に下記の層を順にコーティングすることによって調製した。

【0043】1) ブタノンからコーティングした、ポリ*
下塗り層

	ステータスAブルー濃度			%濃度
	温置前	温置後	%ロス	
チタニウムアルコキシド(対照)	2.3	2.1	10	12
PVA/PVP=20/80(本発明)	2.3	2.3	0	5

【0046】

【発明の効果】上記の結果は、本発明の下塗り/バリア 30
一層を有する染料供与素子の素子内における濃度ロスは

* (アクリロニトリル-コ-塩化ビニリデン-コ-アクリル酸) (重量比=14:79:7) (0.08g/m²)
の下塗り層

2) 塩化メチレンからコーティングした、Macrolon 570 0¹ (ビスフェノール-A-ポリカーボネート) (パイヤーAG) (2.9g/m²)、1,4-ジデコキシ-2,5-ジメトキシベンゼン (0.3g/m²) を含有するTone PCL-300¹ (ポリカプロラクトン) (ユニオンカーバイド) (0.38g/m²) の混合物

10 3) 塩化メチレンからコーティングした、Fluorad FC-431¹ (過フッ化スルホンアミド界面活性剤) (3M) (0.01g/m²) と 510¹ シリコン流体 (ダウコーニング) (0.01g/m²) を含有する Tone PCL-300¹ の上塗り層それぞれの染料受容素子の裏面には、特願平3-158,835の実施例1に記載されるパッキング層をコーティングした。しかし、これは本発明にとって必須ではない。

【0044】実施例1と同一の方法によって、温置(50℃、RH50%、7日間)前後でステータスAブルー最大反射転写濃度を測定しその変化を検討した。結果は以下に示すとおりであった。

【0045】

【表2】

5%以下であることを示している。データによると、5%を超える濃度ロスを受容素子上のプリント濃度をかなり減じてしまう。